

## Kältemittel für tiefe Temperaturen

Die Erfindung betrifft ein Kältemittel für den Einsatz in einer Kältemaschine mit einem Kältemittelkreislauf, in welchem das Kältemittel einen Phasenwechsel vollzieht.

Herkömmliche Kältemittel für Kältemaschinen können mit ungünstigen und unerwünschten Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Brennbarkeit beziehungsweise Entflammbarkeit und dem Treibhauspotential, englisch „Global Warming Potential“, kurz als GWP bezeichnet, behaftet sein. Speziell in konkreten Temperaturbereichen oder für konkret zu erzeugende Temperaturen weisen verfügbare Kältemittel und Kältemittelmischungen ein zu hohes Treibhauspotential oder eine nicht vertretbare Entflammbarkeit auf. So wird beispielsweise das klimaschädliche Kältemittel R23 bislang nahezu alternativlos in Kältemaschinen beim Betrieb mit Verdampfungstemperaturen bis zu  $-80^{\circ}\text{C}$  eingesetzt. Dabei ist in der Vergangenheit zudem die Verfügbarkeit des Kältemittels R23 zurückgegangen, was bei gesteigerter Nachfrage zu einem erheblichen Preisanstieg geführt hat.

Als Alternativen für das Kältemittel R23 werden insbesondere Mischungen aus Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffen untersucht. Reines Kohlendioxid ist vorteilhaft nicht brennbar und weist eine Dampfdruckkurve ähnlich der des Kältemittels R23 auf. Allerdings weist Kohlendioxid am Tripelpunkt als besonderer Zustand eine Temperatur von  $-56^{\circ}\text{C}$  auf und kann somit als Reinstoff lediglich bei Temperaturen oberhalb von etwa  $-50^{\circ}\text{C}$  eingesetzt werden. Mit einem Gemisch von Kohlendioxid mit Kohlenwasserstoffen kann die Temperatur des Erstarrungsbeginns, auch als Liquidustemperatur bezeichnet, deutlich unter die Temperatur des Tripelpunkts des reinen Kohlendioxids abgesenkt werden.

Beim Verwenden der Kohlenwasserstoffe Ethan und Ethen ist ferner vorteilhaft, dass sich ein nahezu azeotropes Verhalten, das heißt ein Reinstoffverhalten, einstellt. Der Temperaturgleit beim Vorgang der Verdampfung ist vernachlässigbar. Damit ist auch die Gefahr der Entmischung der Gemischkomponenten äußerst gering. Kohlenwasserstoffe weisen zudem ein sehr geringes Treibhauspotential auf, sind kostengünstig in der Anschaffung und weltweit verfügbar. Zudem zeigen Kohlenwasserstoffe ein günstiges Verhalten mit Schmierstoffen, sodass auch bei sehr tiefen Temperaturen bei der Verdampfung das aus dem Verdampfer in den Kältemittelkreislauf ausgetragene Öl wieder zum Verdichter zurück transportiert werden kann.

Allerdings muss der Anteil an Kohlenwasserstoffen, wie Ethan oder Ethen, im Gemisch für den Betrieb bei Verdampfungstemperaturen bis hinab zu  $-80^{\circ}\text{C}$  derart hoch sein, dass das Gemisch leicht entflammbar ist. Wenn jedoch eine Entflammbarkeit vermieden werden soll, sind Gemische mit einem entsprechend hohen Anteil an Kohlendioxid erforderlich. Ein derartiges Gemisch ist dann jedoch nur für einen Betrieb bei Verdampfungstemperaturen bis hinab zu circa  $-60^{\circ}\text{C}$  einsetzbar.

Als alternative Kältemittel sind weiterhin Gemische aus Kohlendioxid und fluorierten Kohlenwasserstoffen der Gruppe der Hydrogen-Fluor-Kohlenwasserstoffe beziehungsweise teilhalogenierten Fluorkohlenwasserstoffe, kurz als HFKW bezeichnet, und der Fluorolefinkohlenwasserstoffe, kurz als HFO bezeichnet, bekannt. Allerdings hat sich gezeigt, dass die Entflammbarkeit beziehungsweise die Brennbarkeit von fluorierten Kohlenwasserstoffen mit vorteilhaft niedrigem GWP, wie etwa R32, welches brennbar ist, durch die Mischung mit Kohlendioxid allein nicht im gewünschten Maß herabgesetzt werden kann, da mit einem größeren Anteil an Kohlendioxid die Erstarrungstemperatur des Gemischs nicht ausreichend abgesenkt werden kann.

Zum weiteren Unterdrücken der Entflammbarkeit des Gemischs wird bekanntlich beispielsweise das Kältemittel R125, ein HFKW mit vergleichsweise hohem GWP, eingesetzt. Dabei besteht jedoch die Gefahr der Entmischung der Gemischkomponenten. Zudem tritt ein erheblicher Temperaturgleit auf, was aufwendige anlagentechnische und verfahrenstechnische Maßnahmen erfordert und daher mit erhöhten Kosten verbunden ist.

Die Aufgabe besteht darin, ein Kältemittel für den Einsatz in einer Kompressionskältemaschine bereitzustellen, welches für konkrete Temperaturbereiche, insbesondere beim Vorgang des Verdampfens bis hinab auf etwa  $-80^{\circ}\text{C}$ , definierbar ist und dabei ein minimales Treibhauspotential sowie keine oder lediglich eine minimale Entflammbarkeit aufweist. Zudem sollte der Temperaturgleit in einem praktikablen Bereich liegen, so dass keine besonderen Anlagenschaltungen erforderlich sind. Als praktikabel hat sich ein Temperaturgleit bei der Verdampfung bzw. Kondensation von ca. 6 K gezeigt. Ein verbreitet eingesetztes Kältemittel mit etwa diesem Wert ist das Kältemittel R407C.

Ein mögliches Kältemittel weist ein Gemisch aus mindestens zwei Komponenten auf, wobei eine erste Komponente Kohlendioxid und eine zweite Komponente

Monofluormethan (R41) ist. Vorteilhaft kann durch die Zugabe von Kohlendioxid eine sehr gut nutzbare Erstarrungstemperatur immer noch bei ca. -60 °C erreicht werden. Zudem vorteilhaft kann mit diesem Kältemittel ein gut beherrschbarer Temperaturgleit eingestellt werden, es weist ein geringes Treibhauspotential auf und ist kostengünstig erhältlich.

Trotz der Brennbarkeit erweist sich R41 als zweite Komponente als besonders geeignet. Das Kältemittelgemisch kann dabei mit brennbaren Bestandteilen bereitgestellt sein oder brennbare Bestandteile aufweisen, ohne dass das erfindungsgemäße Kältemittel selbst brennbar ist. Das Massenanteilsverhältnis der Komponenten des erfindungsgemäßen Kältemittels kann entsprechend des Zwecks der Anwendung derart ausgebildet sein, dass das Kältemittel nicht entflammbar, zumindest jedoch schwer entflammbar ist.

in einem weiteren Entwicklungsschritt weist das Kältemittel als dritte Komponente einen Masseanteil eines fluorierten Kohlenwasserstoffs oder eines Gemischs fluorierte Kohlenwasserstoffe auf. Besonders bevorzugt ist ein teilfluorierter Wasserstoff oder ein Gemisch derselben, da teilfluorierte Kohlenwasserstoffe vorteilhaft ein geringeres Treibhauspotential aufweisen als vollfluorierte Kohlenwasserstoffe.

Vorteilhaft hat sich gezeigt, dass durch die erfindungsgemäße Zugabe eines fluorierten Kohlenwasserstoffs oder eines Gemischs fluorierte Kohlenwasserstoffe als dritte Komponente eine gute Unterdrückung der Brennbarkeit gewährleistet ist und die Erstarrungstemperatur zudem möglichst weit abgesenkt werden kann und dabei das Treibhauspotential in Grenzen gehalten werden kann.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist die dritte Komponente R125. Vorteilhaft ermöglicht R125 die Absenkung des Liquiduspunktes, also des Kristallisationsbeginns des Gesamtgemisches. Es sollte darauf geachtet werden, dass der Anteil von R125 nicht zu hoch wird, da das Treibhauspotential des Gesamtgemisches durch die Zugabe von R125 angehoben wird.

Vorteilhaft ist es dann mit dem Kältemittelgemisch möglich einen hinreichend tiefen Erstarrungspunkt zu erreichen. Zudem ist gewährleistet, dass auch bei Leckagen und damit verbundenen Entmischungserscheinungen keine brennbare Zusammensetzung entsteht.

Auch der Temperaturgleit bei der Verdampfung des erfindungsgemäßen Kältemittels von ca. 6 K liegt in einem bekannten und gut beherrschbaren Rahmen. Dieser Bereich ist beispielsweise von dem in Klimaanlage häufig eingesetzten Kältemittel R407C bekannt.

Nicht zuletzt weist das erfindungsgemäße Kältemittel weiter vorteilhaft ein deutlich geringes Treibhauspotenzial als R23 auf.

Für Anwendungen bei höheren Verdampfungstemperaturen kann der Anteil an R125 reduziert werden und der Anteil an Kohlendioxid entsprechend erhöht werden. Dadurch werden Treibhauspotenzial und Temperaturgleit bei der Verdampfung vorteilhaft weiter reduziert. Besonders bevorzugt ist das Massenverhältnis der Komponenten so gewählt, dass es nicht in die Brandklasse C nach der europäischen Norm EN2 beziehungsweise der DIN 378 Klassen A2, A2L und A3 einzuordnen ist.

Bevorzugt beträgt das Massenverhältnis aus der zweiten Komponente und der ersten Komponente 0,285. Das Massenverhältnis aus der dritten Komponente und der zweiten Komponente ist vorzugsweise 1,35.

Für bestimmte Anwendungen reicht es aus, Verdampfungstemperaturen des Kältemittels von etwa  $-65\text{ °C}$  zu erreichen. Mit etwas Sicherheitsabstand genügen folglich Liquidustemperaturen von etwa  $-70\text{ °C}$ . Das Masseanteilsverhältnis der drei Komponenten dieses Kältemittelgemisches kann für Anwendungen mit Verdampfungstemperaturen im Bereich von  $-70\text{ °C}$  bis  $-65\text{ °C}$  mit minimalem Temperaturgleit und/oder einem minimalen GWP angepasst sein.

Der Temperaturgleit des Kältemittels beim Vorgang der Verdampfung ist vorzugsweise kleiner als 20 K, insbesondere kleiner als 10 K. Das Kältemittel kann zudem beim Vorgang der Verdampfung im Verdampfer nach der Drosselung einen Temperaturgleit von kleiner als 5 K aufweisen.

Das Massenanteilsverhältnis der drei Komponenten ist vorteilhaft derart eingestellt, dass der GWP des Kältemittels kleiner als 2500, bevorzugt kleiner ist als 1000 wobei das Kältemittel zudem nicht brennbar ist.

Vorteilhaft weist das Kältemittel also ein Gemisch bestehend aus einem Masseanteil Kohlendioxid, einem Masseanteil R41 und einem Masseanteil des nicht brennbaren fluorierten Kohlenwasserstoffs R125 auf.

Je nach Anwendung umfasst das vor allem, aber nicht nur als Ersatz für R23 einsetzbare Kältemittel ein Gemisch aus mindestens zwei Komponenten, wobei, eine erste Komponente Kohlendioxid ist, eine zweite Komponente Fluormethan und als optionale dritte Komponente ein teilfluorierter Kohlenwasserstoff. Das Kältemittel dient dabei insbesondere als Ersatz für das Kältemittel R23 in einer Kältemaschine mit einem Kaltdampfkompansions-Kältemittelkreislauf, in welchem das Kältemittel einen Phasenwechsel vollzieht.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen des Kältemittels sind mit den angegebenen Beispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Kältemittel mit einem Masseanteil CO<sub>2</sub> von 59,9%, einem Masseanteil von 17,1% R41 und einem Masseanteil von 23% R125.

Liquidustemperatur  $T_{\text{Gefrier}}$  in °C: -73

Sättigungsdruck  $p_{\text{Gefrier}}$ : 1,99 bar

Temperaturleit bei der Verdampfung: 6,6 K

Brennbarkeit: nicht brennbar

Treibhauspotential GWP: 801

Massenverhältnis zweite Komponente (R41)/erste Komponente (CO<sub>2</sub>): 0,285

Das Kältemittel gemäß Beispiel 1 ist ein Gemisch aus Kohlendioxid, dem Kältemittel R125 und dem Kältemittel R41. Dabei weisen Kohlendioxid einen Masseanteil von 59,9 Masse%, R125 einen Masseanteil von 23 Masse% und R41 ein Masseanteil von 17,1 Masse%. Das Stoffmengenverhältnis aus der zweiten und der dritten Komponente, welche ein Gemisch aus R41 und R125 darstellen, zu Kohlendioxid als erste Komponente beträgt damit 0,669.

#### Beispiel 2

Kältemittel bestehend aus einem Gemisch von CO<sub>2</sub>, R41 und R125.

Die erste Komponente (CO<sub>2</sub>) hat einen Massenanteil zwischen 57 und 64 Masse%.

Die zweite Komponente (R41) hat einen Anteil zwischen 14 und 20 Masse%.

Die dritte Komponente (R125) hat einen Masseanteil zwischen 20 und 26 Masse%.

Das Gemisch weist eine Liquidustemperatur von unter -67 °C auf.

## Beispiel 3:

Kältemittel bestehend aus einem Gemisch von CO<sub>2</sub>, R41 und R125.

Die erste Komponente (CO<sub>2</sub>) hat einen Massenanteil von 53,3 Masse%.

Die zweite Komponente (R41) hat einen Anteil von 17,7 Masse%.

Die dritte Komponente (R125) hat einen Masseanteil 29 Masse%.

Das Gemisch weist eine Liquidustemperatur von unter -73 °C auf.

*Definition eines Kältemittels für tiefe Temperaturen*

1. Kältemittel für eine Kältemaschine mit einem Kältemittelkreislauf, in welchem das Kältemittel einen Phasenwechsel vollzieht, das Kältemittel aufweisend ein Gemisch aus mindestens zwei Komponenten, wobei eine erste Komponente Kohlendioxid und eine zweite Komponente Monofluormethan (R41) ist.
2. Kältemittel nach 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine dritte Komponente ein fluorierter Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch von teilfluorierten Kohlenwasserstoffen ist.
3. Kältemittel nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Komponente ein fluorierter Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch aus fluorierten Kohlenwasserstoffen ist, welcher/welche aus einer Gruppe bestehend aus den Kältemitteln R14, R23, R32, R125, R134, R134a, R13I1 (CF3I), R152a, R410A, R466A, R1234yf, R1234ze, R1132a, R1132(Z), R1132(E), R1123, R1141 ausgewählt ist/sind.
4. Kältemittel nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Komponente R125 (Pentafluorethan) ist.
5. Kältemittel nach einem der Punkte 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente R41 (Monofluormethan) einen Masseanteil im Kältemittel größer 0 Masse%, insbesondere mindestens 6 Masse% und maximal 26 Masse%, ist.
6. Kältemittel nach einem der Punkte 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Komponente einen Masseanteil von mindestens 20 Masse%, insbesondere mindestens 30 Masse%, speziell mindestens 50 Masse%, aufweist.

7. Kältemittel nach einem der Punkte 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Komponente einen Masseanteil von mindestens 6 Masse% und maximal 72 Masse% aufweist, wobei die erste Komponente einen Masseanteil von mindestens 23 Masse% aufweist.
8. Kältemittel nach einem der Punkte 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die dritte Komponente einen Masseanteil Kohlenwasserstoff kleiner als 1 Masse% und größer oder gleich 0 Masse% aufweist.
9. Kältemittel nach einem der Punkte 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturgleit beim Vorgang der Verdampfung kleiner als 20 K, insbesondere kleiner als 10 K, ist.
10. Kältemittel nach einem der Punkte 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Masseanteilsverhältnis der drei Komponenten derart gewählt ist, dass der GWP des Kältemittels kleiner ist als 2500, vorzugsweise kleiner ist als 850 ist.
11. Kältemittel nach dem Punkt 1 bis 7, 9 und 10 bei dem die erste Komponente (CO<sub>2</sub>) einen Massenanteil zwischen 57 und 64 Masse%, die zweite Komponente (R41) zwischen 14 und 20 Masse% und die dritte Komponente (R125) zwischen 20 und 26 Masse% aufweist.